

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT), VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000808 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/24, H01B 1/20 (74) Anwalt: RÖHM GMBH & CO. KG; Patente, Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06230 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juni 2002 (07.06.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 29 374.7 20. Juni 2001 (20.06.2001) DE
- (54) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HASSKERL, Thomas [DE/DE]; Altkönigstrasse 2, 61476 Kronberg (DE). SERVATY, Sabine [DE/DE]; Manderscheider Strasse 35, 54534 Grosslittgen (DE). NEEB, Rolf [DE/DE]; An der Röhrerstrasse 12, 64319 Pfungstadt (DE). SEYOUM, Ghirmay [ER/DE]; Weserstrasse 11, 63225 Langen (DE). KATUSIC, Stipan [DE/DE]; Berliner Ring 20, 65779 Kelkheim (DE). MIESS, Horst [DE/DE]; Bruchwaldstrasse 8, 63796 Kahl (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MOULDED BODIES COMPRISING AN ELECTROCONDUCTIVE COATING AND MOULDED BODIES HAVING ONE SUCH COATING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN MIT ELEKTRISCH-LEITFÄHIGER BESCHICHTUNG UND FORMKÖRPER MIT ENTSPRECHENDER BESCHICHTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing plastic moulded bodies having an electroconductive coating. A moulded body is coated on one side, using methods known per se, with a coating system consisting of a) a binding agent, b) optionally a solvent, c) optionally other additives used in coating systems, and d) between 10 and 300 wt. parts (relating to constituent a)) of an electroconductive metal oxide powder having an average particle size of between 5 and 130 nm. Before hardening the coating, the moulded body is treated or stored in such a way that the metal oxide powder particles are concentrated in the half of the coating facing the boundary layer with the air, so that at least 65 % of the particles are situated in said half of the coating. The coating is then hardened or left to be hardened. The invention also relates to the moulded bodies which can be produced according to said method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus a) einem Bindemittel, b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel, c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und d) 10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 130 nm in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65% der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt. Die Erfindung betrifft weiterhin die erfindungsgemäß herstellbaren Formkörper.

WO 03/000808 A1

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung und Formkörper mit entsprechender Beschichtung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung sowie die beschichteten Formkörper.

Stand der Technik

EP 0 514 557 B1 beschreibt eine Beschichtungslösung zur Bildung einer durchsichtigen, leitfähigen Beschichtung, bestehend aus pulverförmigen leitfähigen Partikeln z. B. auf Metalloxid-Basis z. B. Zinn-Oxid in einer Matrix aus einem thermisch härtbaren Silicapolymer-Lacksystem. Beschichtete Substrate z. B. Keramikoberflächen, können Lackschichten mit Dicken im Bereich von z. B. 500 bis 7000 Angström, aufweisen. Es wird als vorteilhaft hervorgehoben, Produkte zu verwenden, in denen die leitfähigen Partikel vorwiegend als Einzelpartikel, weitgehend oder völlig frei von Aggregaten vorliegen. Silicapolymer-Lacksysteme sind zur Beschichtung von vielen Kunststoff-Substraten weitgehend ungeeignet, da sie bei sehr hohen Temperaturen gehärtet werden müssen, in der Regel sehr spröde und schlecht haftend sind.

EP-A 0 911 859 beschreibt transparente, elektrisch-leitfähige Strukturen aus einem transparenten Substrat, einer transparenten, elektrisch-leitfähigen Beschichtung und einer weiteren transparenten Beschichtung.

Als elektrisch-leitfähige Partikel werden mit Gold oder Platin beschichtete Silberkörnchen mit einer Größe von 1 bis 100 nm in einer Bindemittelmatrix verwendet. In Vergleichsbeispielen werden unter anderem auch Partikel aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) im thermisch härtbaren Siloxanlacksystem eingesetzt.

Aufgabe und Lösung

Elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver, wie z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), können in Pulverform in Lacksystemen verwendet werden, die zur Herstellung elektrisch-leitfähiger Beschichtungen auf Formkörpern aller Art eingesetzt werden können. Ein kommerzieller Nachteil besteht im hohen Preis der elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver, so daß derartige Beschichtungen nur bei sehr hochpreisigen Produkten angeboten werden können. Der hohe Preis z. B. von Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Pulvern, resultiert unter anderem aus dem aufwendigen Herstellungsverfahren nach dem Sol-Gel-Prinzip, das sehr viele aufwendige Arbeitsschritte umfaßt.

Es wurde als Aufgabe gesehen, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung bereitzustellen, bei dem bereits mit vergleichsweise reduzierten Mengen gute Leitfähigkeiten erreicht werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus

- a) einem Bindemittel
- b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
- c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven
- d) 10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm

in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65 % der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

Die Erfindung betrifft weiterhin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Formkörper mit elektrisch leitfähiger Beschichtung.

Durch die Anreicherung der elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, erreicht man eine besonders gute Leitfähigkeit mit bereits geringem Materialeinsatz. Die Anreicherung der Teilchen an der Oberfläche hat insbesondere den Vorteil, daß die Metall-Oxid Pulver-Teilchen besser dem Ableiten von elektrischer Ladung zugänglich sind, als wenn sie gleichmäßig innerhalb der Lackschicht verteilt wären.

Dies ist einerseits wegen der reduzierten Herstellungskosten und insbesondere auch bei transparenten Beschichtungen auf transparenten Substraten von Vorteil, da die Reduktion der Lichtdurchlässigkeit durch die Beschichtung geringer gehalten werden kann.

Ausführung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus

- a) einem Bindemittel
- b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
- c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und

- d) 10 bis 300, bevorzugt 50 bis 200 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm

in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65, bevorzugt 70 bis 100 % der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

Bindemittel a)

Das Bindemittel kann entweder ein physikalisch trocknendes oder thermisch oder chemisch härgbares oder mittels Strahlen härgbares, organisches oder gemischt organisch/anorganisches Bindemittel sein.

Ein organisches Bindemittel besteht aus organischen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren. Beispiele sind: Poly(meth)acrylate, vinylische (Co)polymere, Epoxidharze, Polyurethane oder Alkydharze

Ein gemischt organisch/anorganisches Bindemittel kann z. B. sein: Polysiloxane, Silan-Cokondensate, Silikone oder Blockcopolymere der vorstehenden Verbindungen mit organischen Polymeren.

Lösungsmittel b)

Im Lacksystem gegebenenfalls enthaltene Lösungsmittel können Alkohole, Etheralkohole oder Esteralkohole sein. Diese können auch untereinander oder gegebenenfalls mit weiteren Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Estern gemischt werden

Additive c)

Im Lacksystem gegebenenfalls enthaltene gebräuchliche Additive c) können z. B. Verlaufshilfsmittel, Benetzungsmittel, Dispergieradditive, Antioxidantien oder UV-Absorber sein.

Lacksysteme aus a), b) und c)

Ein geeigneter physikalisch trocknender Lack enthält z. B. 30 Gew.-% Polymer, z. B. Polymethylmethacrylat-(Co)polymer und 70 Gew.-% Lösungsmittel, z. B. Methoxypropanol. Nach Auftrag in dünner Schicht härtet der Lack durch die Verdunstung des Lösungsmittels selbständig aus.

Ein geeigneter thermisch härtbarer Lack kann z. B. ein Polysiloxanlack sein, der durch partielle Hydrolyse und Kondensation von Alkylalkoxysilanen erhalten werden kann. Die Aushärtung erfolgt nach dem Verdunsten gegebenenfalls verwendeter Lösungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf z. B. 60 bis 120 °C.

Ein geeignetes chemisch härtbares Lacksystem kann z. B. aus einem Gemisch von Polyisocyanaten und Polyolen bestehen. Nach dem Zusammenbringen der reaktiven Komponenten härtet das Lacksystem selbständig innerhalb eines Zeitraums von wenigen Minuten bis Stunden aus.

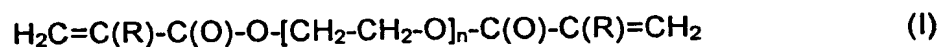
Ein geeignetes mittels Strahlen härtbares Lacksystem besteht z. B. aus einem Gemisch von gegebenenfalls mehrfach ungesättigten radikalisch polymerisierbarer vinylisch ungesättigter Verbindungen, z. B. (Meth)acrylatverbindungen. Die Härtung erfolgt nach Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen, gegebenenfalls nach Zusatz eines durch die Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiators. Beispiele sind Kratzfestlacke, wie sie in der DE-A 19507174 beschrieben sind.

Die Bestandteile a), b), und c) können dabei ein Lacksystem auf Basis von Poly(meth)acrylaten, Polysiloxanen, Polyurethanen, Epoxidharzen oder radikalisch polymerisierbaren, gegebenenfalls multifunktionellen, vinylischen Monomeren darstellen.

Besonders bevorzugt ist ein Lacksystem, welches ein Bindemittel enthält, das im ausgehärteten Zustand einen Gehalt an funktionellen polaren Gruppen von mindestens 5, bevorzugt 10 bis 25 mol-% bezogen auf das Bindemittel aufweist.

Eine geeignete Beschichtungszusammensetzung kann bestehen aus

- a) 70 - 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines Gemisches aus Polyalkylenoxid-di(meth)acrylaten der Formel (I)



mit $n = 5 - 30$

und $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3

wobei

a1) 50 - 90 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 300 - 700 und

a2) 50 - 10 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 900 - 1300 gebildet werden

- b) 1 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der Formel



mit $m = 2 - 6$

und $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3

- c) 0 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines Alkanpolyol-poly(meth)acrylats als Vernetzer
- d) 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines UV-Polymerisationsinitiators sowie
- e) gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven für UV-härtbare Beschichtungen, wie UV-Absorbern und/oder Additiven für Verlauf und Rheologie
- f) 0 - 300 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines leicht durch Verdunstung entfernbaren Lösungsmittels und/oder 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines monofunktionellen Reaktivverdünners.

Das beschriebene Lacksystem ist Gegenstand der DE-A 10002059 der Röhm GmbH & Co.KG vom 18.01.2000.

Derartige Lacksysteme können durch ihren vergleichsweise erhöhten Gehalt an funktionellen polaren Gruppen Wasser aufnehmen und werden z. B. als Beschichtungen für Motoradhelmvvisiere eingesetzt, um ein Beschlagen der Visierscheibe von innen zu verhindern. In Kombination mit dem elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver führt die Wasseraufnahme, die praktisch immer aus der Umgebung stattfindet, zu einer nochmals verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der Beschichtung.

Elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver d)

Geeignete elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver d) haben eine Primärteilchengröße im Bereich von 1 – 80 nm. Die Metall-Oxid Pulver d) können im undispergierten Zustand auch als Agglomerate von Primärteilchen vorliegen und hierbei eine Teilchengröße von bis zu 2000 oder bis zu 1000 nm aufweisen.

Die mittlere Teilchengröße der Metall-Oxid Pulver-Teilchen kann mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops ermittelt werden und liegt bei den Primärteilchen im allgemeinen im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt von 10 bis 40 und besonders bevorzugt von 15 bis 35 nm. Weitere geeignete Bestimmungsmethoden für die mittlere Teilchengröße sind die Brunauer-Emmett-Teller-Adsorptionsethode (BET) oder die Röntgen-Diffraktometrie (XRD).

Geeignete Metall-Oxid Pulver sind z. B. Antimon-Zinn-Oxid- oder Indium-Zinn-Oxid-Pulver (ITO), die eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Geeignet sind auch dotierte Varianten der genannten Metall-Oxid-Pulver. Entsprechende Produkte werden nach dem Sol-Gel-Verfahren in hoher Reinheit erhalten und sind von verschiedenen Herstellern kommerziell erhältlich. Die mittleren Primärteilchengrößen liegen im Bereich von 5 bis 50 nm. Die Produkte sind nahezu frei von aus Einzelteilchen zusammengesetzten Agglomeraten

Besonders bevorzugt wird ein Indium-Zinn-Oxid Pulver verwendet, welches einen Anteil von agglomerierten Partikeln mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm von 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 60 Vol.-% aufweist. Der Vol.-%-Anteil kann mit Hilfe eines Partikel-Analysatorgerätes (z. B. Laser Particle Analyzer der Fa. Coulter oder BI-90 Particle Sizer der Fa. Brookhaven) bestimmt werden, indem mittels dynamischer Lichtstreuung ein volumengemittelter oder ein intensitätsgemittelter Durchmesser bestimmt wird.

Ein geeignetes Indium-Zinn-Oxid Pulver kann mittels des Aerosil-Herstellungsverfahrens erhalten werden, indem man die entsprechenden Metallchlorid-Verbindungen in einer heißen Flamme in die Metall-Oxide überführt.

Bei der Einarbeitung des Indium-Zinn-Oxid Pulvers in das Lacksystem können die agglomerierten Partikel teilweise wieder in Einzelteilchen (Primärteilchen) aufgehen. Der Anteil der agglomerierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm soll bevorzugt nicht unter 5, bevorzugt nicht unter 8 % fallen. Günstig ist ein Anteil von agglomerierten Partikeln von 10 bis 25 % im Lacksystem.

Der Vorteil besteht darin, daß die agglomerierten Partikel besser als Einzelpartikel sedimentieren. Dabei fördern sie offenbar auch die Anreicherung der Einzelpartikel, so daß sich die Teilchen insgesamt in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, besser anreichern. Elektronenmikroskopisch ist sichtbar, dass die Primärteilchen mit den agglomerierten Teilchen Brücken bilden. Man kann daher annehmen, dass die gleichzeitige Anwesenheit von Primärteilchen und agglomerierten Teilchen insgesamt zu einer weiteren Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Herstellung von Indium-Zinn-Oxid Pulver nach dem Aerosilverfahren

Die Herstellung von Indium-Zinn-Oxid Pulver nach dem Aerosilverfahren ist Gegenstand einer Patentanmeldung der Degussa AG (Standort Hanau-Wolfgang, Deutschland).

Die genannte Patentanmeldung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung der Indium-Zinn-Oxide, wobei man eine Lösung eines Indiumsalzes mit einer Lösung eines Zinnsalzes vermischt, gegebenenfalls eine Lösung eines Salzes mindestens einer Dotierungskomponente hinzufügt, dieses Lösungsgemisch zerstäubt, das zerstäubte Lösungsgemisch pyrolysiert und das erhaltene Produkt von den Abgasen abtrennt.

Als Salze können anorganische Verbindungen wie z.B. Chloride, Nitrate und metallorganische Precursoren wie z.B. Acetate, Alkoholate eingesetzt werden.

Die Mischung kann zusätzlich eine Dispersion einer pyrogen hergestellten Kieselsäure, die gegebenenfalls hydrophobiert sein kann, oder ein Kieselöl enthalten. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Kieselsäure als Kristallisationskern fungiert und somit die maximale Teilchengröße der Kieselsäure durch die maximale Teilchengröße des Endproduktes vorgegeben ist.

Die Lösung kann gegebenenfalls Wasser, wasserlösliche, organische Lösungsmittel wie Alkohole zum Beispiel Ethanol, Propanol und/oder Aceton enthalten.

Die Zerstäubung der Lösung kann mittels Ultraschallvernebler, Ultraschallzerstäuber, Zweistoffdüse oder Dreistoffdüse erfolgen.

Bei der Verwendung des Ultraschallverneblers oder Ultraschallzerstäubers kann das erhaltene Aerosol mit dem Trägergas und/oder N₂/O₂ Luft das der Flamme zugeführt wird, vermischt werden.

Bei der Verwendung der Zweistoff- oder Dreistoffdüse kann das Aerosol direkt in die Flamme eingesprüht werden.

Auch mit Wasser nichtmischbare organische Lösungsmittel, wie Ether, können eingesetzt werden.

Die Abtrennung kann mittels Filter oder Zyklon erfolgen.

Die Pyrolyse kann in einer Flamme, erzeugt durch Verbrennen von Wasserstoff/Luft und Sauerstoff, erfolgen. Anstelle von Wasserstoff kann Methan, Butan und Propan eingesetzt werden.

Die Pyrolyse kann weiterhin mittels eines von außen beheizten Ofen erfolgen. Ebenso kann ein Fließbett-Reaktor, ein Drehrohr oder ein Pulsationsreaktor verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Indium-Zinn-Oxid kann mit den folgenden Stoffen in Form der Oxide und/oder der elementaren Metalle dotiert sein:

Aluminium,	Yttrium,
Magnesium,	Wolfram,
Silizium,	Vanadium,
Gold,	Mangan,
Kobalt,	Eisen,
Kupfer,	Silber,
Palladium,	Ruthenium,
Nickel,	Rhodium,
Cadmium,	Platin,
Antimon,	Osmium,
Cer,	Iridium,
Zirkon	Calcium
Titan	Zink

wobei als Ausgangsstoff die entsprechenden Salze eingesetzt werden können.

Das erhaltene Indium-Zinn-Oxid kann z. B. die folgenden physikalisch chemischen Parameter besitzen:

Mittlere Primärteilchengröße (TEM)	1 bis 200, bevorzugt 5 bis 50nm
BET-Oberfläche (DIN 66131)	0,1 bis 300 m ² /g
Struktur (XRD)	kubisches Indiumoxid, tetragonales Zinnoxid
Mesoporen nach BJH-Verfahren (DIN 66134)	0,03 ml bis 0,30 ml/g
Makroporen (DIN 66133)	1,5 bis 5,0 ml/g
Schüttdichte (DIN-ISO 787/11)	50 bis 2000 g/l

Formkörper

Geeignete beschichtbare Formkörper bestehen aus Kunststoff, bevorzugt aus einem thermoplastischen oder thermisch verformbaren Kunststoff.

Geeignete thermoplastische Kunststoffe sind z. B. Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyamide, Polystyrole, Polymethacrylate, Polycarbonate, schlagzäh modifiziertes Polymethylmethacrylat oder sonstige Mischungen (Blend) aus zwei oder mehreren thermoplastischen Kunststoffen.

Bevorzugt sind die transparenten Kunststoffe. Besonders bevorzugt als beschichtbares Substrat ist ein Formkörper aus extrudiertem oder gegossenem Polymethacrylat-Kunststoff wegen der hohen Transparenz dieses Kunststoff-Typs. Polymethylmethacrylat besteht aus mindestens 80, bevorzugt 85 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten, Gegebenenfalls können weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere wie C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylate enthalten sein. Geeignete Comonomere sind z. B. Ester der Methacrylsäure (z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat), Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol.

Gegossenes Polymethylmethacrylat ist sehr hochmolekular und deshalb nicht mehr thermoplastisch verarbeitbar. Es ist jedoch thermisch verformbar (thermoelastisch).

Die zu beschichtenden Formkörper können eine beliebige Form aufweisen. Bevorzugt sind jedoch flächige Formkörper, da sich diese besonders einfach und effektiv einseitig beschichten lassen. Flächige Formkörper sind z. B. massive Platten oder Hohlkammerplatten wie Stegplatten bzw. Stegdoppelplatten oder Stegmehrfachplatten. Geeignet sind z. B. auch Wellplatten.

Herstellung eines Lacksystems aus den Komponenten a) bis d)

Sofern das Lacksystem ein Lösungsmittel enthält, löst man zunächst darin das Bindemittel, gegebenenfalls unter Rühren und/oder Erwärmen. Das Metall-Oxid-Pulver wird zugegeben und mit Hilfe von geeigneten Mischeinrichtungen dispergiert. Man kann dazu z. B. den Ansatz unter Zugabe von Glaskugeln für eine Zeit von 1 bis 100 Stunden auf einer Rollenbank bewegen oder geeignete hochtourige Röhreinrichtungen mit hoher Scherwirkung oder eine sogenannte Kugelmühle benutzen.

Bei Verwendung eines Indium-Zinn-Oxid Pulvers, welches einen Anteil von agglomerierten Partikeln mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm, von 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 60 Vol.-% aufweist, soll darauf geachtet werden, dass der Anteil der agglomerierten Partikel durch die Dispergierung nicht zu stark herabgesetzt wird. Man kann dies erreichen, indem man die Dispergierzeiten verkürzt, z. B. auf 2 bis 36 oder 5 bis 18 Stunden.

Bei der Einarbeitung des Indium-Zinn-Oxid Pulvers in das Lacksystem können die agglomerierten Partikel teilweise wieder in Einzelteilchen (Primärteilchen) aufgehen. Der Anteil der agglomerierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm soll bevorzugt nicht unter 5, bevorzugt nicht unter 8 % fallen. Günstig ist ein Anteil von agglomerierten Partikeln von 10 bis 25 % im Lacksystem.

Man kann auch einen lange dispergierten Ansatz mit stark herabgesetztem Anteil an agglomerierten Teilchen mit einem nur kurzzeitig dispergierten Ansatz mit entsprechend hohem Anteil an agglomerierten Teilchen mischen. Dies kann vorteilhaft sein, da die Reproduzierbarkeit im allgemeinen höher ist als bei einem einzelnen Ansatz mittlerer Dispergierzeit.

Beschichtung eines Formkörpers

Zur Beschichtung können bekannte Verfahren z. B. Rakeln, Walzen, Fluten oder Sprühen eingesetzt werden.

Das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, sieht vor, daß man den Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus den Komponenten a) bis d) in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65, bevorzugt 70 bis 100 % der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

Im einfachsten Fall beschichtet man den Formkörper, z. B. eine ebenen Platte aus Polymethylmethacrylat, flach liegend auf der oberen Seite und dreht die Platte anschließend um. Man lagert den Formkörper in diesem Zustand bis der Lack entweder von selbst aushärtet, für z. B. 10 bis 60 min oder 1 bis 4 Stunden, bevor man die Lackschicht aktiv thermisch oder durch Strahlung aushärtet.

Durch die Einwirkung der Schwerkraft reichern sich die im noch nicht ausgehärteten Zustand des Lacks zunächst noch gleichmäßig im Lacksystem verteilten Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht an, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist. Im ausgehärteten Zustand sind die Teilchen in der Lackschicht fixiert. Der Anreicherungsverfahren ist in der Regel bereits nach 10 bis 30 min weitgehend abgeschlossen, so daß dieser Zeitrahmen in der Regel ausreichend ist.

Alternativ kann der Lackauftrag auch von der Unterseite her, z. B. durch Sprühauftrag, erfolgen, so daß ein Umdrehen des Formkörpers entfällt. Nach dem Aushärten der Lackschicht auf der einen Seite kann der Formkörper auf der anderen Seite beschichtet werden, wenn dies gewünscht ist.

Es ist auch möglich, daß man die Anreicherung der Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, nicht durch die Einwirkung der Schwerkraft erreicht, sondern mittels des Anlegens elektrischer oder magnetischer Felder. Man kann insbesondere kleinere Teile auch in einer Schleuder oder einer Zentrifuge der Zentrifugalkraft aussetzen. Man behandelt den beschichteten Formkörper in diesem Fall so, daß die gewünschte einseitige Anreicherung durch diese Kräfte erfolgt. Es ist auch denkbar, mehrere Methoden miteinander zu kombinieren, um eine schnellere Anreicherung der Metall-Oxid Pulver-Teilchen zu erreichen.

Die Anreicherung der Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist kann mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops nachgewiesen werden.

Beschichtete Formkörper

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind entsprechende Formkörper mit elektrisch leitfähiger Beschichtung herstellbar. Bevorzugt beträgt der spezifische elektrische Widerstand an der beschichteten Oberfläche höchstens 10^9 , bevorzugt höchstens $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Messung siehe z. B. DIN 53 482, DIN 53 486 oder VDE 0303 DIN IEC93).

Aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit eignen sich die erfindungsgemäßen Formkörper insbesondere für Verwendungen im Elektronikbereich oder allgemein in Reinräumen, in denen elektrische Aufladungen vermieden werden sollen, z. B. als antistatische Bodenbeläge, Wandteile, Scheiben oder Behältnisse.

BEISPIELE

Verwendete Lacktypen A bis E:

- A) Physikalisch trocknender Lack
- B) thermisch härtbarer Siloxanlack
- C) strahlenhärtbarer Kratzfestlack
- D) strahlenhärtbarer kratzfester Antibeschlaglack
- E) Mischung aus 1 Teil A) und 3 Teilen C)

Beschreibung der Lacke, der Beschichtung und Härtung anhand von Beispielen:

A) Lack auf Basis Poly(meth)acrylatcopolymer

Zusammensetzung des Bindemittels: 92 % Ethylmethacrylat, 8 % Hydroxypropylacrylat

Herstellung der Beschichtung:

- Bindemittel in Lösemittel lösen
- 40 bis 250 Teile Indiumzinnoxid oder anderes Metalloxid bezogen auf 100 Teile Bindemittel zugeben
- 5 – 17 h in einem Glasgefäß mit Glaskugeln mit 2 – 10 mm Durchmesser auf einer Rollenbank dispergieren

(bei größeren Ansätzen über 200 g mit einer Perlmühle dispergieren)

Man beschichtet ein Kunststoffsubstrat, z.B. eine Acrylglasplatte mit einer Spiralkachel, sodass ein Nassfilm von 10 – 20 µm entsteht, dreht die Platte nach dem Beschichten um und legt sie auf einen Rahmen, sodass die beschichtete Fläche nicht aufliegt. Man lässt die Beschichtung 15 min bei Raumtemperatur trocknen und lässt über Nacht liegen oder härtet noch 30 min bei 80°C nach. Man erhält einen scheuerfesten leitfähigen Lack.

B) Polysiloxanlack

Herstellung des Lacks:

Methyltrimethoxysilan wird mit Wasser, Essigsäure und weiteren Additiven hydrolysiert, kokondensiert und mit Lösemittel verdünnt, sodass man einen Siloxanlack mit 36,6 % Hydrolysat, 13,5 % Gehalt Wasser, 2,9 % Toluol und 47 % Ethanol erhält. Die dem Fachmann bekannte Herstellung von Siloxanlacken wird z.B. in EP 073 911 beschrieben. Die weitere Lackformulierung und die Beschichtung findet wie unter A) beschrieben statt. Man härtet 3 h bei 80°C aus. Man erhält einen kratzfesten leitfähigen Lack.

C) Strahlenhärtbarer Kratzfestlack

Herstellung des Lacks:

40 Teile Pentaerythrittri-/tetraacrylat und 60 Teile Hexandioldiacrylat werden mit Lösemittel, Photoinitiator und üblichen Additiven wie z.B. in DE 195 07 174 beschrieben, gemischt und wie unter A) beschrieben mit dem Metalloxid versetzt. Die weitere Lackformulierung und die Beschichtung findet wie unter A) beschrieben statt.

Man härtet photochemisch mit einer UV-Lampe (System Fusion F 450) 120 W/cm unter Stickstoffatmosphäre bei einem Vorschub von 1 – 6 m/min. Man erhält einen kratzfesten leitfähigen Lack.

D) Strahlenhärtbarer kratzfester Antibeschlaglack

Herstellung des Lacks:

59,3 Teile Polyethylenglykol-400-diacrylat ($n = 8 - 9$)

25,8 Teile Polyethylenglykol-1000-diacrylat ($n = 22$)

12,9 Teile Hydroxyethylmethacrylat

0,2 Teile Byk 335

1,8 Teile Darocur 1116

werden gemischt, mit Lösemittel verdünnt und wie unter A) beschrieben mit dem Metalloxid versetzt. Die weitere Lackformulierung und die Beschichtung findet wie unter A) beschrieben statt. Man härtet photochemisch wie unter C) beschrieben. Man erhält einen kratzfesten leitfähigen Antibeschlaglack

Als Lösemittel können Alkohole und/oder Etheralkohole sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Ethanol, Isopropanol, Isopropylglykol, und Methoxypropanol. Als Fotoinitiatoren für die strahlenhärtbaren Lacke eignen sich außer Darocur 1116 z.B. Irgacure 184, Irgacure 819, Lucirin TPO und Lucirin TPO-L oder Mischungen derselben, wobei die letzteren drei besonders für stärker pigmentierte Systeme bevorzugt werden.

Der Lack hat bevorzugt einen Anteil an polaren Gruppen, wobei Hydroxylgruppen, wie sie z.B. in Pentaerythrittriacylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropylacrylat und teilkondensierten Siloxanlacken vorkommen oder Polyglykolketten, wie z.B. in Polyethylenglykoldi(meth)acrylat sich als besonders wirksam herausgestellt haben.

E) Mischung aus 1 Teil A) und 3 Teilen C)

25 Teile Lack A) und 75 Teile Lack C) werden gemischt und mit 40 bis 250 Gew.-Teilen Indium-Zinn-Oxid vermischt und wie für Lack A) beschrieben dispergiert. Die Beschichtung erfolgt ebenfalls wie für Lack A) beschrieben. Das Trocknen und Härtung erfolgt wie bei Lack C). Es wird jedoch zusätzlich für 30 min bei 80 °C nachgehärtet.

Beschreibung der Anreicherung der Metall-Oxid-Teilchen

Während der Trocknung sedimentieren die Metall-Oxid-Teilchen zur Phasengrenze Luft/Lack und reichern sich in der nach unten gerichteten Hälfte der Lackschicht an. Wegen der Anreicherung der Partikel an der Phasengrenze Lack/Luft ist die Leitfähigkeit der Beschichtung besser als bei einer konventionell gelagerten Platte und die Trübung bei gegebener Leitfähigkeit geringer, da man mit weniger Metalloxidpartikeln als bei konventionellem Verfahren auskommt.

Bestimmung des spezifischen Oberflächenwiderstandes

Die Leitfähigkeit wird mit einem Oberflächenwiderstandsmessgerät nach DIN 53 482 bestimmt. Man findet je nach Metalloxidtyp und Gehalt Oberflächenwiderstände zwischen 10^5 bis 10^9 Ohm cm.

Die Ergebnisse werden in folgender Tabelle illustriert:

	Lacksystem	Oxid	Konzentration [%]	Primärteilchen-größe [nm]	Spez. Oberflächen-widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Transparenz [%]
1	C	Sb/SnO	50	20 – 100 ^{*)}	$<10^7$	81,11
2	E	ITO	30,3	BET: 20 XRD: 22	$<10^5$	89,28
3	D	ITO	50,1	BET: 17 XRD: 21	$<10^6$	81,43
4	B	Sb/SnO	58,3	20 – 100 ^{*)}	$<10^8$	72,67
5	A	ITO	34,5	BET: 20 XRD: 22	$<10^8$	86,59
6	A	ITO	75	BET: 14 XRD: 22	$<10^4$	85,02
7	A	ITO	66	BET: 14 XRD: 22	$<10^5$	85,84

*) lt. Herstellerangabe (Antimon-Zinnoxid T1 von Mitsubishi Metal Corporation)

Vergleichsversuche:

Die Versuche 1 bis 7 wurden ohne ein Umdrehen der Acrylglasplatte wiederholt. Die gemessenen spezifischen Oberflächen-Widerstände lagen jeweils um mindestens eine (Versuch 1) bis drei Zehnerpotenzen (Versuche 5 bis 7) höher.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus

- a) einem Bindemittel
- b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
- c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven
- d) 10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm

in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65 % der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel entweder ein physikalisch trocknendes oder thermisch oder chemisch härtpbares oder mittels Strahlen härtpbares, organisches oder gemischt organisch/anorganisches Bindemittel ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile a), b), und c) ein Lacksystem auf Basis von Poly(meth)acrylaten, Polysiloxanen, Polyurethanen, Epoxidharzen oder radikalisch polymerisierbaren, gegebenenfalls mehrfunktionellen, vinyllischen Monomeren darstellen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Lacksystem verwendet, welches ein Bindemittel enthält, das im ausgehärteten Zustand einen Gehalt an funktionellen polaren Gruppen von mindestens 5 mol-% bezogen auf das Bindemittel aufweist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metall-Oxid ein Antimon-Zinn-Oxid oder ein Indium-Zinn-Oxid Pulver (ITO) verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Indium-Zinn-Oxid Pulver verwendet, welches ein Anteil von agglomerierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm von 10 bis 80 Vol.-% aufweist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem thermoplastischen oder thermisch verformbaren Kunststoff besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem Polymethacrylat-Kunststoff besteht.
9. Formkörper, herstellbar nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er einen elektrischen Widerstand an der beschichteten Oberfläche von höchstens $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.
11. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 9 oder 10 als elektrisch-leitfähige (antistatische) Bodenbeläge, Wandteile, Scheiben oder Behältnisse, z. B. für Reinräume.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/24 H01B1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 32792 A (MOTOKI TORU ;YAMAMOTO YUJI (JP); IZAWA HAJIME (JP); TANAKA SHINICH) 10 May 2001 (2001-05-10) page 2, line 5 - line 55 page 4, line 19 - line 30 page 4, line 54 - line 58 examples 1-3 & EP 1 154 000 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 4 November 2001 (2001-11-04)	1-3, 5-7, 9-11
X	US 5 504 133 A (HAYASHI TOSHIHARU ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) column 2, line 21 - line 61 column 5, line 33 - line 44 column 8, line 25 - line 55 --- -/-	1-5, 7-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2002

Date of mailing of the international search report

04/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06230

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1992-128973 XP002217187 & JP 04 073809 A (HITACHI MAXELL KK), 9 March 1992 (1992-03-09) abstract ----	1-5, 7, 9, 10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199533 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 1995-249323 XP002217188 & JP 07 153317 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 16 June 1995 (1995-06-16) abstract -----	1-5, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06230

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0132792	A	10-05-2001	JP 2001131485 A EP 1154000 A1 WO 0132792 A1	15-05-2001 14-11-2001 10-05-2001
US 5504133	A	02-04-1996	JP 3321931 B2 JP 7102177 A JP 3230366 B2 JP 7242843 A DE 4435376 A1 KR 180249 B1 KR 190465 B1	09-09-2002 18-04-1995 19-11-2001 19-09-1995 27-04-1995 15-05-1999 01-06-1999
JP 4073809	A	09-03-1992	NONE	
JP 7153317	A	16-06-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/24 H01B1/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 32792 A (MOTOKI TORU ;YAMAMOTO YUJI (JP); IZAWA HAJIME (JP); TANAKA SHINICH) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 55 Seite 4, Zeile 19 - Zeile 30 Seite 4, Zeile 54 - Zeile 58 Beispiele 1-3 & EP 1 154 000 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 4. November 2001 (2001-11-04)	1-3,5-7, 9-11
X	US 5 504 133 A (HAYASHI TOSHIHARU ET AL) 2. April 1996 (1996-04-02) Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 61 Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 44 Spalte 8, Zeile 25 - Zeile 55 --- -/--	1-5,7-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06230

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1992-128973 XP002217187 & JP 04 073809 A (HITACHI MAXELL KK), 9. März 1992 (1992-03-09) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-5,7,9, 10</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199533 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 1995-249323 XP002217188 & JP 07 153317 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 16. Juni 1995 (1995-06-16) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-5,9</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0132792	A	10-05-2001	JP	2001131485 A	15-05-2001
			EP	1154000 A1	14-11-2001
			WO	0132792 A1	10-05-2001
US 5504133	A	02-04-1996	JP	3321931 B2	09-09-2002
			JP	7102177 A	18-04-1995
			JP	3230366 B2	19-11-2001
			JP	7242843 A	19-09-1995
			DE	4435376 A1	27-04-1995
			KR	180249 B1	15-05-1999
JP 4073809	A	09-03-1992	KEINE		
JP 7153317	A	16-06-1995	KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)